



TITLE:

Design and Utilization of New Organotellurium Chain Transfer Agents for Advanced Polymer Synthesis(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Fan, Weijia

CITATION:

Fan, Weijia. Design and Utilization of New Organotellurium Chain Transfer Agents for Advanced Polymer Synthesis. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21963>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2020-05-23に公開; 許諾条件により要旨は2019-08-23に公開

京都大学	博士（工 学）	氏名	范 唯 佳
論文題目	Design and Utilization of New Organotellurium Chain Transfer Agent for Advanced Polymer Synthesis（先進高分子合成のための新規有機テルル連鎖移動剤の設計と利用）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は「Design and Utilization of New Organotellurium Chain Transfer Agent for Advanced Polymer Synthesis（先進高分子合成のための新規有機テルル連鎖移動剤の設計と利用）」と題し、有機テルル化合物を用いたラジカル重合法（TERP）を用いて、新規連鎖移動剤の合成に基づき、重合可能なモノマー種と合成可能な高分子構造の拡張と、重合系の多様性の拡大について検討した結果をまとめたものであり、5章から成り立っている。</p> <p>第1章では、代表的な非環状 <i>N</i>-ビニルアミドである <i>N</i>-メチル-<i>N</i>-ビニルアセトアミド（NMVA）、<i>N</i>-ビニルアセトアミド（NVA）と <i>N</i>-ビニルホルムアミド（NVF）を TERP により制御重合を行った結果について述べている。加熱条件で重合を行った結果、いずれのモノマーにおいてもリビング的に重合は進行し、モノマーの消費に比例して数平均分子量（M_n）が増大すると共に、分散度（D）はいずれも 1.25 以下と極めて小さかった。特に、本結果は NVF の重合を制御して行った初めての例である。さらに、得られたポリマーを加水分解することで、ポリビニルアミン（PVA）の合成を行った。なかでも、ホルミル基を持つ PNVF の加水分解はアセチル基を持つ PNMVA、PNVA よりも穏和な条件で進行した。このことから、PNVF とポリアクリルアミドとのブロック共重合体において、選択的に PNVF を加水分解して、対応する PVA を持つブロック共重合体の合成にも成功した。</p> <p>第2章では、後修飾法による多官能性 TERP 連鎖移動剤の合成について述べている。多官能性の連鎖移動剤は、テレケリック重合体やマルチアーム重合体等の様々な構造を持つ高分子合成のための鍵化合物である。しかし、これまで多官能性 TERP 連鎖移動剤を効率的に合成・精製する方法は無かった。特に問題となっていた点は、大スケール合成にも対応できる有機テルル化合物の精製であった。それに対し、カルボン酸を α 位に持つ有機テルル開始剤を初めて合成したところ、そのカルボン酸が弱塩基により容易にイオン化して、ほぼ定量的に水相に分配されることを見出した。このカルボン酸塩を酸によりプロトン化すると、対応するカルボン酸がほぼ定量的に有機相に分配されることから、これを利用して液-液抽出による連鎖移動剤の精製法の確立に成功した。本法は 10g を超える連鎖移動剤の合成に対応できる。さらに、このカルボン酸とアミンとの縮合反応が定量的に進行する条件を明らかにすることで、アミド構造を持つ種々の新規 TERP 連鎖移動剤の開発に成功した。多価のアミンを用いることで多官能性 TERP 連鎖移動剤も合成できた。さらに、新規連鎖移動剤を用いた重合も制御して進行することから、構造の制御されたテレケリック重合体やマルチアーム重合体の合成にも成功した。</p> <p>第3章と4章では、第2章で合成したカルボン酸基を持つ TERP 連鎖移動剤のカルボン酸塩が水溶性であることを利用して、代表的な疎水性共役モノマーであるメタクリル酸メチル（MMA）、ブチルアクリレート（BA）とスチレン（St）の <i>ab initio</i> エマルジョン重合を行った結果について述べている。MMA の重合では、第2章で合成したメ</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	范 唯 佳
<p>チルテルル基を持つ連鎖移動剤と非イオン性の界面活性剤 polyoxyethylene (20) oleyl ether (Brij 98) を用いて重合することで、リビング性を保ったままエマルジョン重合が進行することを明らかにした。さらに、モノマーを分割して添加するセミバッチ法を用いることで、生成する PMMA 粒子の粒径も高度に制御できた。さらに、成長末端を利用したブロック共重合体の合成にも成功した。均一系の重合では生成ポリマーの粘度の問題から、高分子量体のブロック共重合体の合成は困難である。それに対し、エマルジョン重合ではその問題がないことから、分子量が 10 万を超えるブロック共重合体の合成も行えることを明らかにした。また、水溶性アゾ化合物を加えた加熱条件のみならず、弱い可視光照射下でも重合が良好に進行した。エマルジョン重合では不透明な乳液が生じることから、光重合は不適だとされてきた。本研究結果はエマルジョン重合法に新しい可能性を提供する結果である。また光活性化が十分に起こる理由として、成長末端が常に粒子の表面近傍に存在するためであると考えられる。</p> <p>一方、BA と St は MMA と比べて水溶性が低いため、MMA の重合に比べて粒径分布の制御が困難である。実際、MMA の重合と同じメチルテルル基を持つ連鎖移動剤を用いたところ、分子量制御は行えたものの、粒子径の制御は行えなかった。そこで、新たに親水性の高いジエチレングリコール基をテルル置換基として持つ連鎖移動剤を合成したところ、粒径分布の制御の向上が見られた。この結果も、テルル基が粒子表面に存在しているため、粒子表面の親水性が変化したためであると考えている。</p> <p>第 5 章では、第 3、4 章で用いた水溶性テルル連鎖移動剤を用い、親水性モノマーであるアクリルアミドと <i>N</i>-ビニルピロリドンを水中で重合した結果について述べている。アゾ化合物を加えて加熱条件で重合を行ったところ、いずれのモノマーにおいてもリビング的に重合が進行し、分子量とその分布が制御されたポリマーが得られた。テルル基上の置換基が制御に影響を及ぼし、親水性のジエチレングリコール基を持つ連鎖移動剤の方がメチル基体よりも制御性が向上することを明らかにした。さらに、水中の重合速度は DMF 中よりも約 6 倍速いことから、水を用いた重合が合成的にも利点があることを明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

リビングラジカル重合とも呼ばれる可逆的不活性化ラジカル重合法 (RDRP) は、ラジカル重合の持つ高い汎用性とリビング重合の持つ構造制御の特長を原理的に合わせ持つ高分子合成法であり、この 20 年間に於いて格段の進歩を遂げている。しかし、必ずしも産業界で自由に利用できる技術へとはまだ十分に成熟していない。その大きな原因は、RDRP 法では従来のラジカル重合に比べてモノマー汎用性が大きく低下することと、従来のラジカル重合において産業界で最も利用されている水中での *ab initio* エマルジョン重合法が確立していないためである。本論文では有機テルル化合物を用いる RDRP 法である TERP 法において、上記の問題を解決することで、TERP 法がより実用的で実行力のある方法となるための検討を行った結果を述べている。得られた主な成果は以下のとおりである。

これまで重合制御の例が極めて限られている、あるいは全くない非環状 *N*-ビニルモノマーを TERP により重合することで、高いモノマー転化率で、低分子量から高分子量にわたる対応するポリマーを制御重合できることを明らかにした。中でも、*N*-ホルミルビニルアミドの重合体は、他の官能基を保持しうる温和な条件でホルミル基を加水分解できることから、種々の官能基を持つポリビニルアミン合成に優れていることを明らかにした。

TERP で合成可能な高分子構造の多様性を増やすため、後修飾法による多官能性連鎖移動剤の合成を行った。その結果、カルボン酸基を持つ有機テルル連鎖移動剤の大量合成に成功すると共に、これとアミンとの縮合反応により、多官能性を含め種々の官能基を持つ TERP 連鎖移動剤を合成できることを明らかにした。

さらに、新たに合成したカルボン酸基を持つ有機テルル連鎖移動剤のカルボン酸塩が水溶性であることを利用して、工業的に最も利用されている *ab initio* エマルジョン重合への展開を行った。適切な連鎖移動剤の設計を行うことで、加熱条件や光照射条件によりエマルジョン重合が進行し、分子量と分散度と共にポリマー粒子径も高度に制御できることを明らかにした。

水溶性テルル連鎖移動剤を用い、親水性モノマーの水中での均一系重合についても検討を行ない、有機溶媒中に比べて重合が加速する等、合成的利点を明らかにした。

本論文は新しい有機テルル連鎖移動剤の設計と合成を基盤として、TERP 法の合成的優位性を格段に広げる成果であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 3 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。